# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2000-019293

(43) Date of publication of application: 21.01.2000

(51)Int.Cl.

G21F 9/12 B01D 15/08

G21F 9/30 // B01J 20/26

(21)Application number: 11-098455

(71)Applicant: NISSUI PHARM CO LTD

CHISSO CORP

(22)Date of filing:

06.04.1999

(72)Inventor: MATSUMOTO TAKESHI

KATO HIDEO

TODOKORO MASAMI HATA HIDEYUKI

(30)Priority

Priority number: 10118714

Priority date: 28.04.1998

Priority country: JP

# (54) METHOD FOR DISPOSAL OF RADIOACTIVE WASTE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable a simple disposal to be performed by dissolving and decomposing a soluble or decomposable selective adsorbent for radioisotopes after bringing a liquid waste containing radioisotopes into contact with the adsorbent and allowing the adsorbent to adsorb the radioisotopes. SOLUTION: A liquid waste from medical institutions and the like containing radioisotopes is treated by using an adsorbent obtained by uniting a substance or a functional group that adsorbs radioisotopes selectively with a macromolecular compound like cellulose. For instance, if human urine containing Na131I is applied to a column filled with an anion adsorbent obtained by reacting a glycidyl trimethyl ammonium chloride with cellulose particles, the 131I in the human urine is adsorbed. The anion adsorbent that has adsorbed 131I dissolves by being treated with cellulase, for example. By using adsorbents including each of the prescribed functional groups, liquid wastes containing such radioisotopes as Sr, Y, Re, Sm and Tc can also be treated.

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(II)特許出願公開番号 特開2000-19293 (P2000-19293A)

(43)公開日 平成12年1月21日(2000.1.21)

(51) Int.Cl.7		識別記号	FI			テーマコート*(参考)
G21F	9/12	5 1 2	G 2 1 F	9/12	512A	
B01D	15/08		B01D	15/08		
G 2 1 F	9/30	561	G 2 1 F	9/30	561F	
// B01J	20/26		B01J	20/26	С	

## 審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 6 頁)

	La 141-44	NAME NAME OF THE OWN	
特顏平11-98455	(71) 出願人	000226862	
		日水製薬株式会社	
平成11年4月6日(1999.4.6)		東京都豊島区巣鴨2丁目11番1号	
	(71) 出願人	000002071	
特顏平10-118714		チッソ株式会社	
平成10年4月28日(1998.4.28)		大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号	
日本 (JP)	(72)発明者	松本一健	
		埼玉県久喜市東1-25-20	
	(72)発明者	加藤、英夫	
	(10)	茨城県北相馬郡藤代町菅場379	
	(74) 代理人	100068700	
	() D) (4E)(	弁理士 有智 三幸 (外4名)	
		万在工 有其 二年 (1944)	
		最終頁に続く	
	平成11年4月6日(1999.4.6) 特願平10-118714 平成10年4月28日(1998.4.28)	平成11年4月6日(1999.4.6) 特額平10-118714 平成10年4月28日(1998.4.28)	

# (54) 【発明の名称】 放射性廃棄物処理方法

# (57)【要約】

【課題】 安価かつ簡便に放射性同位元素含有廃液を処理してその保管管理、廃棄管理を容易化し、医療機関、研究機関における貯留槽等の設備に対する負担を低減し得る放射性廃棄物処理方法の提供。

【解決手段】 放射性同位元素含有廃液を可溶性又は易分解性の該元素選択的吸着体に接触させて、該吸着体に放射性同位元素を吸着させた後、この吸着体を溶解又は分解する放射性廃棄物処理方法。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 放射性同位元素含有廃液を可溶性又は易分解性の放射性同位元素選択的吸着体に接触させて、該吸着体に放射性同位元素を吸着させた後、この吸着体を溶解又は分解することを特徴とする放射性廃棄物処理方法。

【請求項2】 放射性同位元素が、放射性のヨウ素、ストロンチウム、イットリウム、レニウム、サマリウム及びテクネチウムから選ばれる元素である請求項1記載の処理方法。

【請求項3】 可溶性又は易分解性の放射性同位元素選択的吸着体が、当該元素に対して選択的な吸着物質、イオン交換基又はキレート基を可溶性又は易分解性の高分子化合物に結合させたものである請求項1又は2記載の処理方法。

【請求項4】 イオン交換基が、3級アミノ基、第4級アンモニウム基、スルホニル基及びカルボキシル基から選ばれた1種以上である請求項3記載の処理方法。

【請求項5】 キレート基が、分子内に酸素、窒素及び 硫黄から選ばれた少なくとも一つの原子を有し、金属イ オンに配位可能な基である請求項3記載の処理方法。

【請求項6】 キレート基が、アミノボリカルボン酸、アミノボリホスホン酸、ボルフィリン骨格、フタロシアニン骨格、環状エーテル、環状アミン、フェノール及びリジン誘導体から選ばれる少なくとも一つを有し、金属イオンに配位可能な基である請求項3記載の処理方法。

【請求項7】 可溶性又は易分解性の高分子化合物がポリサッカライドである請求項1~6のいずれか1項記載の処理方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、放射性同位元素含有廃液の処理法に関し、更に詳細には、放射性同位元素を小容量の液体廃棄物として分離、保管、廃棄することができ、医療機関の設備等に対する負担を低減できる放射性同位元素含有廃棄物処理方法に関する。

#### [0002]

【従来の技術】放射線療法又は放射線診断法において、 123 [、131 [、125 ]、85 Sr、89 Sr、90 Sr、87 Y、90 Y、91 Y、153 Sm、145 Sm、182 Re、184 Re、186 Re、99 m Tc等の放射性同位元素を含有する放射性薬剤が患者に投与されている。例えば甲状腺疾患の診断(甲状腺機能検査、シンチグラム等)及び治療(バセドウ病、甲状腺癌等)においては、ヨウ化ナトリウム(123 [)やヨウ化ナトリウム(131 [)が、副腎シンチグラム等の腎及び尿路疾患診断には、ヨウ化ヒプル酸ナトリウム(123 [)、ヨウ化とプル酸ナトリウム(131 [)、ヨウ化メチルノルコレステノール(131 [)等が、循環血流量の測定にはヨウ化ナトリウム(131 [)、塩酸トイソプロピルート・ヨードアンフェタミン(131 [)等が用いられている。また、塩化ストロ

ンチウム (89Sr) はガン転移に伴う疼痛に有効な放射性 医薬品として用いられ、テクネチウムは、種々の薬剤に 摂識を行い、主に循環器系疾患用の医薬品として用いら れている。

【0003】このようにして投与された放射性薬剤は、 例えばヨウ化ナトリウム (1311) の場合、最大で約80% が2日以内に体外に排泄される〔長崎医学会雑誌、第46 巻,71~81ページ,1971年)。塩化ストロンチウム(89 Sr) の場合、投与後4日目までに大半が尿中に排泄され る〔核医学,第32巻,311~321ページ,1995年〕。このた め医療機関では、放射性薬剤を投与した患者をRI管理病 棟に収容した上で、患者の排泄物を、放射性廃棄物とし てし尿浄化槽で処理し、貯蔵槽に導き、放射線量が放射 線障害防止法に規定された「排水に係る放射性同位元素 の濃度限界」の基準以下に減衰させる必要がある。従っ て、医療機関は大規模な貯留槽を設置して排泄物を長期 間保管管理するか、あるいは大量の水を用いて排出基準 濃度以下になるまで希釈する必要がある。医療における 放射線利用にはこのような制約があるため、医療機関の 放射性同位元素の処理能力の限界から、本来必要に応じ て実施されるべき診断や治療が、処理能力を基準とした 計画に従って実施せざるを得ないことになり、必要に応 じた処置が行えない等の支障を来すことさえある。更 に、放射性薬剤投与後、帰宅した場合、家庭における排 泄に伴う放射性同位元素の回収ならびに管理は行われ ず、低濃度であることにより一般排水処理されていた。 【0004】液体放射性廃棄物からの放射性同位元素の 分離法としては、共沈法(沈殿法)、溶液残留法、クロ マトグラフ法、溶媒抽出法、昇華・蒸留法、電気化学的 分離法、ラジオコロイド法、同位体交換法、ホットアト ム法及びジェット法が知られている。

【0005】これらのうち、放射性同位元素の分離法としては、大きく分けて共沈法(沈殿法)、クロマトグラフ法及び両法の合体法が挙げられ、例えば、放射性ヨウ素含有尿に硝酸銀、塩化第二鉄、硝酸第二鉄等の無機金属塩を添加し沈段させた後に活性炭により吸着除去する、沈殿法とクロマトグラフ法とを併用した方法(特開昭50-54799号公報)がある。また、放射性ヨウ素含有廃液に非放射性ヨウ素を添加してヨウ素濃度を上げた後、硝酸銀等の沈殿化剤を添加してヨウ素を沈殿除去する方法(特開平5-297190号公報)、放射性ヨウ素を含有するアルカリ性廃液に金属アルミニウムとシリカゲルを添加して固化体とする方法(特開昭60-119499号公報)もある。

#### [0006]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の 従来の沈段法では、放射性同位元素の除去効率を高める ためには、沈殿化剤の添加量を増やさなければならず、 また沈殿化剤は金属を含むことから、沈殿物の放射性固 形廃棄物としての保管問題のほかに、金属廃液の処理問 題を生ずる。また、クロマトグラフ法では、活性炭又は イオン交換体を用いる方法が一般的であるが、両者とも に使用後の吸着体の放射性固形廃棄物としての保管に問 題が残されている。

【0007】前述のような放射性廃棄物の処理に関する制約により診断や治療を遅延せざるを得ない現状を改善する方法としては、貯留槽の拡大、あるいは特開平5-297190号公報に記載されているような処理装置の設置による処理能力の拡大が挙げられる。しかし、放射性物質の使用施設及び放射性廃棄物の処理施設は、法的規制により、特殊な構造をしており多大な設備投資が必要となる。

【0008】そこで、本発明は、安価かつ簡便に放射性 同位元素含有廃液を処理してその保管管理あるいは廃棄 管理を容易化でき、医療機関における貯留槽等の設備に 対する負担を低減し得る放射性廃棄物処理方法を提供す ることを目的とする。

## [0009]

【課題を解決するための手段】かかる実情において、本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、廃液中の放射性同位元素を吸着除去した後、吸着体を分解又は溶解処理することができれば、取り扱いも容易となることを着想し、更に研究を重ねた結果、そのような吸着体として可溶性又は易分解性の高分子を担体とする吸着体が好適であることを見出し、本発明を完成した。

【0010】すなわち本発明は、放射性同位元素含有廃液を可溶性又は易分解性の放射性同位元素選択的吸着体に接触させて、該吸着体に放射性同位元素を吸着させた後、この吸着体を溶解又は分解することを特徴とする放射性廃棄物処理方法を提供するものである。

#### [0011]

【発明の実施の形態】本発明で対象となる放射性同位元素としては、放射性薬剤として利用され得る元素であれば限定されないが、ヨウ素、ストロンチウム、イットリウム、レニウム、サマリウム、テクネチウムが挙げられる。より具体的には、123 I、131 I、125 I、85 Sr、89 Sr、90 Sr、87 Y、90 Y、91 Y、153 Sm、145 Sm、182 Re、184 Re、186 Re、99 m Tcが挙げられる。従って、本発明における放射性同位元素含有廃液には、上記の放射性同位元素を含む化合物が含まれている。

【0012】本発明における吸着には、物理吸着及び化学吸着の両者を含み、具体的にはファンデアワールス力による吸着、水素結合による吸着、π-π相互作用による吸着、イオン結合による吸着、配位結合による吸着等が含まれる。

【0013】本発明で用いる放射性同位元素選択的吸着体としては、可溶性又は易分解性の担体に、当該元素を選択的に吸着し得る物質又は官能基を結合させたものが挙げられる。

【0014】この可溶性又は易分解性の担体としては、

有機溶媒や水に可溶であるか又は酸、アルカリ、酵素等により分解が容易なものであれば特に限定されないが、高分子化合物、特に分子篩効果を有する多孔性の高分子化合物が好ましい。当該担体としては、更にセルロース、キトサン、アガロース、デキストラン等のポリサッカライドを主原料とした多孔性球状粒子が取扱いの点で、特に好ましい。

【0015】セルロースを担体の原料として用いる場合、特公昭55-39565号公報及び特公昭55-40618号公報記載の酢酸エステルを経由する方法、また特公昭63-62252号公報記載のチオシアン酸カルシウム塩を用いて溶液から造粒する方法、特公平2-22093号公報記載のパラホルムアルデヒド・ジメチルスルホキシド溶液から製造する方法、特公平5-76496号記載のビスコース分散液を酸で凝固及び中和して製造する方法などにより得られたセルロース球状粒子が好適に利用できる。

【0016】これら可溶性又は易分解性担体に結合させ ることのできる前記元素を選択的に吸着する物質又は官 能基としては、当該元素に対して選択的な吸着物質、イ オン交換基及びキレート基が挙げられる。ここで、前記 元素に対して選択的な吸着物質としては、デンプン (ヨ ウ素に対して選択的)等が挙げられる。イオン交換基と しては、3級アミノ基、第4級アンモニウム基、スルホ ニル基及びカルボキシル基から選ばれる1種以上が挙げ られる。またキレート基としては、分子内に酵素、窒素 及び硫黄から選ばれた少なくとも一つの原子を有し、金 属イオンに配位可能な基が挙げられ、具体的には、アミ ノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、ポルフィリ ン骨格、フタロシアニン骨格、環状エーテル、環状アミ ン、フェノール及びリジン誘導体から選ばれる少なくと も一つを有し、金属イオンに配位可能な基が挙げられ る。これらのうち、ヨウ素、レニウム、テクネチウム又 はサマリウムに対しては、3級アミノ基又は第4級アン モニウム基等のイオン交換基が好ましい。また、ストロ ンチウム、イットリウム又はサマリウムに対しては、ス ルホニル基若しくはカルボキシル基等のイオン交換基。 又はキレート基が好ましい。

【0017】本発明で用いる前記選択的吸着体は、前記の可溶性又は易分解性の担体に、前記元素に対して選択的な吸着物質、イオン交換基又はキレート基を結合させることにより調製できる。

【0018】このようにして得られた前記元素選択的吸着体は、尿のような蛋白質(500mg/day程度)、電解質(C1:16~56mEq/L, Na:40~156mEq/L)あるいは塩(500m程度)の含まれる水溶液においても、当該元素の選択的吸着能を有する。

【0019】放射性同位元素を吸着させた吸着体は、塩 濃度又はpHを変化させることにより放射性同位元素を解 離させることも可能であり、また有機溶媒、酸水溶液、 アルカリ水溶液又は酵素溶液により溶解又は分解するこ

とができる。これにより、放射性同位元素含有廃液中の 放射性同位元衆を小容量化できると共に、放射能の減衰 後は水で希釈することにより放射線を放出する同位元素 の排出基準濃度以下として廃棄することが可能である。 従って、大容量のまま大規模な貯留槽中で保存する必要 もなく、また希釈に要する水の量も大幅に低減できる。 【0020】吸着体の溶解剤又は分解剤としては特に限 定されず、吸着体として用いた案材を溶解又は分解でき るものであればいずれのものであっても使用することが できる。例えばポリサッカライドの分解に使用できる分 解剤としては、Endo-1,4-β-glucanase、Endo-1,3-β-D -glucanase, Exo-cellobiohydrolase,  $\beta$ -glucosidase 等の酵素のほか、濃硫酸、水酸化ナトリウム水溶液が挙 げられるが、なかでも酵素を用いるのが好ましい。これ らの酵素の1種又は数種を用いて、吸着体を例えばpH4. 0~6.0の緩衝液中、2~50mg/mLの濃度、37~50℃の温 度で、数時間~3週間処理することにより、吸着体を分 解することができる。

【0021】本発明方法は、放射性同位元素を投与された患者あるいは動物の排泄物のみならず、トレイサーとして放射性同位元素を用いたラジオイムノアッセイ等の廃液にも適用することができ、放射性廃棄物の保管管理あるいは廃棄管理を容易化でき、更に貯蔵槽に対する負担を低減することができる。

#### [0022]

【実施例】次に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。 【0023】製造例1(アニオン吸着体の製造) 吸着担体のベースとなる多孔性球状粒子として、セルロース球状粒子であるセルロファインA-200を、界面活性剤(カチオンM2-100;日本油脂社製)0.12gを加えた5重量%の水酸化ナトリウム水溶液220山中に投入し、30℃で2時間撹拌し、膨潤させた。その後昇温し、40℃に到達した時点でグリシジルトリメチルアンモニウムクロライド127gを投入し、80℃で3時間反応させた。その後、水洗、中和し、アニオン交換能を有する吸着体を得た。

# 【0'024】実施例1

## (1) 吸着体への放射性ヨウ素の吸着

製造例1で得られたアニオン吸着体5gをリン酸緩衝液 (pH7.0)によりカラムに充填し、人尿30mLにヨウ化ナトリウム(131I)を111MBq添加したものをサンプルとして、カラムにアプライした。カラム通過液を1mLずつ分画し、液中の131Iを測定することにより、吸着体への131Iの吸着を確認した。結果を図1に示すように、製造例1のアニオン吸着体5gは放射性ヨウ素111MBqの吸着能を有していることが確認された。なお、吸着した131Iは、2M NaCI/リン酸緩衝液を用いることにより、回収することができる。

#### 【0025】(2) アニオン吸着体の溶解

2種のセルラーゼ (Aspergillus niger起源 (長瀬産業社製) 及びTrichodermaviride起源 (和光純薬工業社製) 〕を2~50g/ 山の濃度で0.1M酢酸緩衝液 (pH5.0) に懸濁し、酵素液を得た。この酵素液4 叫に、(1)で放射性ヨウ素を吸着させた吸着体2gを懸濁し、40℃の恒温器に入れた後、吸着体の状態について顕微鏡下、経時的に観察を行った。その結果、酵素濃度に依存した吸着体の溶解が認められ、最も酵素濃度の低い2g/山の群において、吸着体粒子が完全に認められなくなるまでに5日間を要した。酵素液に懸濁直後(a)と5日後(b)の顕微鏡写真(100倍)を図2及び3に示す。なお、図2は長瀬産業社のセルラーゼを使用したもの、図3は和光純薬工業社のセルラーゼを使用したものである。

#### 【0026】製造例2

#### (1) アニオン吸着担体の製造

吸着担体のベースとなる多孔性球状粒子として、セルロース球状粒子であるセルロファインGH-25 (チッソ (株)製)を用いた。GH-25 100gに界面活性剤(製造例1と同じ)0.15gを加え3重量%のNaOH水溶液に投入し、30℃で2時間撹拌し、膨潤させた。その後昇温し、40℃でGTA(グリシジルトリメチルアンモニウムクロライド)を90g投入し、80℃で3時間反応させた。その後、水洗、中和し吸着体を得た。得られた吸着体はPEG(ポリエチレングリコール)による排除限界分子量が2,500であった。

# 【0027】(2) カチオン吸着体の製造

吸着担体のベースとなる多孔性球状粒子として、セルロース球状粒子であるセルロファインGH-25 (チッソ (株)製)を用いた。GH-25 100gに界面活性剤(製造例1と同じ)0.15gを加え5重量%のNaOH水溶液に投入し、30℃で2時間撹拌し、膨潤させた。その後昇温し、60℃で1,3-プロパンスルトンを120g投入し、80℃で3時間反応させた。その後、水洗、中和し吸着体を得た。得られた吸着体はPEG(ボリエチレングリコール)による排除限界分子量が3,000であった。

【0028】(3) 2価キレート吸着体の製造 吸着担体のベースとなる多孔性球状粒子として、セルロース球状粒子であるCPC (チッソ (株) 製)を用いた。CPC 100gを10重量%のNaOH水溶液に投入し、30℃で1時間撹拌し、膨潤させた。その後エピクロロヒドリンを20g投入し、30℃で2時間反応させた。その後、水洗、中和したゲルを、純水120 mにイミノジ酢酸を30g溶解した液と混合して、80℃で4時間反応させた。その後、水洗して吸着体を得た。【0029】(4) 3価キレート吸着体の製造 吸着担体のベースとなる多孔性球状粒子として、セルロ

ース球状粒子であるCPC (チッソ (株) 製)を用い

た。CPC 100gを10重量%のNaOH水溶液に投入し、30℃で1時間撹拌し、膨潤させた。その後エピクロロヒドリンを20g投入し、30℃で2時間反応させた。その後、水洗したゲルに、25%アンモニア水を120血加えて40℃で1時間反応させた。反応後、水洗、中和したゲルを、純水120血に酢酸ナトリウム20gの水溶液に懸濁して、10℃にして、無水ジエチレントリアミンーN、N、N、N、N、N、N、ーペンタ酢酸30gを1時間かけて添加した。添加終了後更に1時間撹拌して、その後、中和、水洗して吸着体を得た。【0030】実施例2

製造例2で得たアニオン吸着体1g(湿重量)を、0.1M、H4.5の酢酸バッファー2 叫中にセルラーゼ(和光純薬工業(株)製)10 吸を溶解した溶液中に投入し、37℃の振とう器で振とうさせた。24時間後に沪過し、残存した吸着体の重量を測定した。その結果、吸着体重量の85%が溶解した。また、カチオン吸着体1g(湿重量)を、アニオン吸着体と同様の溶解試験を行った結果、吸着体重量の90%が溶解した。また、2個キレート吸着体及び3個キレート吸着体についても同様の溶解試験を行った結果、各々吸着体重量の95%が

溶解した。

#### [0031]

【発明の効果】本発明方法により、放射性同位元素含有 廃液の保管管理あるいは廃棄管理を容易化でき、貯蔵槽 等の医療機関;研究機関の設備に対する負担を低減する ことができる。更に、回収した放射性同位元素を小容量 化することができることにより、放射性同位元素の十分 な減衰を行うことができ、環境に放出される放射能の量 を低減することができる。

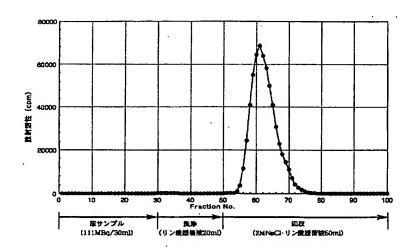
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】吸着体充填カラムを通過させた放射性ヨウ素含有尿の分画中の1311を測定した結果を示す図である。

【図2】放射性ヨウ素を吸着させた吸着体を、酵素液 〔Aspergillus niger起源のセルラーゼ(長瀬産業社 製)〕に懸濁した直後(a)と5日後(b)の顕微鏡写 真である。

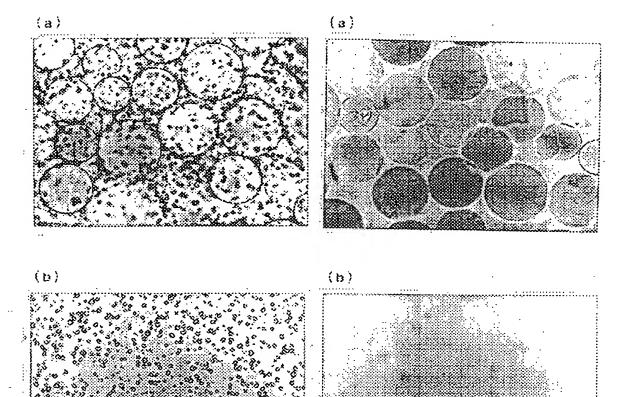
【図3】放射性ヨウ素を吸着させた吸着体を、酵素液 〔Trichoderma viride起源のセルラーゼ(和光純薬工業 社製)〕に懸濁した直後(a)と5日後(b)の顕微鏡 写真である。

#### 【図1】





【図3】



フロントページの続き

(72) 発明者 戸所 正美 熊本県水俣市築地4番318号

(72)発明者 畑 英之 熊本県水俣市陣内2丁目11番1号

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
D BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
OTHER.

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.